

Int. Cl. 3 - Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C 08 J 3/12

C 08 L 33/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



BEST AVAILABLE COPY

DE 30 01 208 A 1

Offenlegungsschrift 30 01 208

Aktenzeichen: P 30 01 208.9
Anmeldetag: 15. 1. 80
Offenlegungstag: 31. 7. 80

Unionspriorität:

17. 1. 79 Japan P 3877-79

GB 2040 954
FR 2446 846
US: -

Bezeichnung:	Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-salz-Granulaten
Anmelder:	Nippon Kayaku K.K., Tokio
Vertreter:	Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Türk, D., Dr.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf
Erfinder:	Sato, Fumio, Chiba; Iwasaki, Masayuki; Terada, Takashi; Yono; Ninomiya, Hiroshi, Sayama; Saitama; Nakada, Minoru, Tokio (Japan)

DE 30 01 208 A 1

Anmelder: Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha
New Kaijo Bldg., 2-1, 1-Chome
Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo / Japan

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten, dadurch gekennzeichnet, daß man ein wasserlösliches Pulver von Polyacrylsäure-Salz nach der Wirbelschichtbett-Granulationsmethode granuliert, wobei man eine wäßrige Lösung des Polyacrylsäure-Salzes mit einer Viskosität von 50-700 mPa.s aufsprüht.
2. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Viskosität der Lösung von 150-350 mPa.s arbeitet.
3. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Lösung des Polyacrylsäure-Salzes während 5-90 Sekunden in Intervallen von über 3 Sekunden versprüht.
4. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die wäßrige Lösung des Polyacrylsäure-Salzes während 10-80 Sekunden in Intervallen von über 5 Sekunden versprüht.
5. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Menge des zu versprühenden Polyacrylsäure-Salzes von 0,3-1 g/kg des zu granulierenden Polyacrylsäure-Salzes arbeitet.

030031/0675

6. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Menge des zu versprühenden Polyacrylsäure-Salzes von 0,35 bis 0,8 g/kg des zu granulierenden Polyacrylsäure-Salzes arbeitet.
7. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Teilchengrößenverteilung des Pulvers des Polyacrylsäure-Salzes von etwa 0,044 bis etwa 0,84 mm arbeitet.
8. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Teilchengrößenverteilung des Pulvers des Polyacrylsäure-Salzes von etwa 0,074 bis etwa 0,297 mm arbeitet.
9. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser des Pulvers des Polyacrylsäure-Salzes von 100 - 200 μ m arbeitet.
10. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser des Pulvers des Polyacrylsäure-Salzes von 140 - 170 μ m arbeitet.
11. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Granulationstemperatur von 40-80°C arbeitet.
12. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Granulationstemperatur von 45-70°C arbeitet.

030031/0675

arbeitet.

13. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zu versprühende Polyacrylsäure-Salz die gleiche Verbindung ist wie das zu granulierende Polyacrylsäure-Salz.
14. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einem Alkalimetallsalz als Polyacrylsäure-Salz arbeitet, von dem ein Teil ersetzt sein kann durch ein Erdalkalimetallsalz, ein Ammoniumsalz oder ein Salz eines dreiwertigen Metalls.
15. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyacrylsäure-Salz ein Ammoniumsalz verwendet und ein Teil des Ammoniumsalzes ersetzt sein kann durch ein Erdalkalimetallsalz oder ein Salz eines dreiwertigen Metalls.
16. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man mit dem Natriumsalz oder Kaliumsalz als Alkalimetallsalz arbeitet.
17. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß man mit dem Kalzium-, Magnesium- oder Bariumsalz als Erdalkalimetallsalz arbeitet.
18. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Eisen oder Aluminium als dreiwertigem Metall arbeitet.
19. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Poly-

030031/0675

acrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyacrylsäure-Salz Natriumpolyacrylat verwendet.

20. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-Salz-Granulaten nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer Menge von 0,35-0,5 g zu versprühendem Natriumpolyacrylat pro kg zu granulierendem Natriumpolyacrylat arbeitet.

21. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Natrium-Polyacrylat-Granulaten, dadurch gekennzeichnet, daß man Natriumpolyacrylatpulver mit einem Polymerisationsgrad von 500 000 bis 10 000 000 nach der Wirbelschichtbett-Granulationsmethode bei 40-80°C granuliert, wobei man eine wäßrige Lösung von Natriumpolyacrylat mit einer Viskosität von 150-350 mPa.s in Intervallen von über 3 Sekunden aufsprüht, anschließend die Granulate zur Gewinnung einer Fraktion von etwa 0,177 bis etwa 1,00 mm siebt und die Granulate mit einem in Wasser unlöslichen, jedoch durch Wasser durchdringbaren Überzugsmittel überzieht.

22. Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Natrium-Polyacrylat-Granulaten nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß man mit einer zu versprühenden Natriumpolyacrylatmenge von 0,35 - 0,5 g/kg des zu granulierenden Natriumpolyacrylatpulvers arbeitet.

Anmelder: Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha
New Kaijo Bldg., 2-1, 1-Chome
Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo / JAPAN

Verfahren zur Herstellung von leicht in Wasser löslichen Polyacryl-
säure-salz-Granulaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyacrylsäure-salz-Granulaten, die leicht in Wasser löslich sind, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein in Wasser lösliches Pulver von Polyacrylsäure-salz nach der Wirbelschichtbett- bzw. Fluidbett-Granulationsmethode granuliert, wobei man eine wäßrige Lösung des Polyacrylsäure-salzes mit einer Viskosität von 50 - 700 mPa.s (cP) aufsprüht.

Wasserlösliche Polyacrylsäure-salze werden heute verbreitet verwendet, beispielsweise als Nahrungsmittelzusätze, wie Eindickungsmittel und Emulsionsstabilisatoren, Aggregations- oder Ausfällungsmittel, Beschleuniger für Industrieabwässer, Bodenaufbereitungsmittel und Zusätze für Zement. In der letzten Zeit erwartet man, daß wasserlösliche Polyacrylsäure-salze als Arzneimittel für peptische Ulcera, insbesondere peptische Ösophagitis-Ulcera verwendet werden können.

Die wasserlöslichen Polyacrylsäure-salze erhält man im allgemeinen in der Form eines Gel-Polymeren durch wäßrige Polymerisation in Lösung. Im allgemeinen wird das Gel-Polymer in der Pulverform verwendet, die man durch dessen Trocknung und Brechen auf eine Teilchengröße von etwa 0,074 bis etwa 0,149 mm (etwa 100-200 mesh) erhält. In vielen Fällen wird das Pulver praktisch in der Form einer wäßrigen Lösung verwendet. Jedoch bilden sich bei der Auflösung des Pulvers in Wasser zur Bildung der wäßrigen Lösung häufig ungelöste Klumpen, die kaum darin gelöst werden. Darüberhinaus können fein verteilte Teilchen, die in dem Pulver enthalten sind, während der Verarbeitung an einem Arbeitsplatz zerstäubt werden und die so zerstäubten Teilchen haften an der Umgebung am Arbeitsplatz. Da die Teilchen äußerst hygroskopisch sind, bilden sie so

030031/0675

ein klebriges Äußeres, wodurch eine unerwünschte Umweltverschmutzung im Arbeitsraum bewirkt wird.

Um derartige Nachteile zu überwinden, wurde ein Verfahren empfohlen, bei dem ein getrocknetes Gel-Polymeres zu Teilchen von etwa 0,210 bis etwa 0,84 mm (20-65 mesh Tyler) gebrochen werden, um eine zweckmäßige Anwendung zu ermöglichen. Jedoch werden nach diesem Verfahren ungelöste Klumpen aufgrund der großen Teilchengrößen gebildet und man benötigt eine wesentlich längere Zeit zur völligen Auflösung der Teilchen unter Bildung einer homogenen Lösung, da die Teilchen hart sind, obwohl die Auflösungszeit geringer ist, als die im Falle der Verwendung eines Pulvers erforderliche. Als Verfahren zur Überwindung dieses Nachteils wurden Verfahren beschrieben, bei denen Natriumpolyacrylatpulver mit Wasser oder einem wässrigen hydrophilen organischen Lösungsmittel verknetet wird und das Gemisch anschließend getrocknet und schließlich gebrochen wird oder alternativ das Gemisch granuliert und anschließend getrocknet wird (japanische Offenlegungsschrift 83681/1974) und wobei ein Pulver eines Alkalimetall-salzes von Polyacrylsäure mit Wasser in einem hydrophilen organischen Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird und die resultierende Masse getrocknet und anschließend zu Granulat-Aggregaten gebrochen wird (japanische Offenlegungsschrift 133,251/1975). Jedoch erstreckt sich bei diesen Verfahren die Teilchengrößenverteilung des Produkts über einen weiten Bereich vom Pulver bis zu Granulaten und die Ausbeute an Teilchen mit einer hohen Löslichkeit (etwa 0,177 bis etwa 1,00 mm bzw. 15-80 mesh Tyler) ist so gering wie etwa 65%, da die einmal erhaltene Masse gebrochen wird. Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren liegt darin, daß die Herstellungs-Arbeitsgänge kompliziert sind. Das Verfahren, das in der japanischen Offenlegungsschrift 83681/1974 beschrieben wird, bei dem die Granulate durch Granulieren des gekneteten Gemischs und anschließendes Trocknen erhalten werden, ist im industriellen Maßstab nicht geeignet, da die Granulation des Gemischs schwierig ist.

Ein Ziel der Erfindung liegt darin, Granulate von Polyacrylsäuresalz mit einer gut löslichen Größe (etwa 0,177 bis etwa 1,00 mm,

030031/0675

bzw. 16 - 80 mesh) in hoher Ausbeute und auf leicht durchzuführende Weise herzustellen. Dabei wurde im Rahmen der Erfindung gefunden, daß beim Granulieren eines wasserlöslichen Pulvers von Polyacrylsäure-salz nach der Wirbelschichtbett-Granulationsmethode bzw. der "fluidized bed"-Granulationsmethode in Anwesenheit einer wässrigen Lösung von Polyacrylsäure-salz als Bindemittel, Granulate mit einer gut löslichen Größe von etwa 0,177 bis etwa 1,00 mm (16-80 mesh) in einer sehr hohen Ausbeute, wie etwa 95%, erzielt werden können und insbesondere Granulate mit einer äußerst löslichen Größe von etwa 0,297 bis etwa 1,00 mm (16-48 mesh) in einer Ausbeute von etwa 80% erzielt werden können.

Im folgenden wird die Erfindung genauer beschrieben.

Die wasserlöslichen Pulver von Polyacrylsäure-salzen unterliegen keiner speziellen Einschränkung. Beispielsweise geeignet sind Alkalimetall-salze, wie Natrium- und Kalium-salze und Salze mit Basen, wie Ammoniumverbindungen mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 500 000 bis 10 000 000, vorzugsweise von 2 000 000 bis 10 000 000. Derartige Salze können teilweise ersetzt sein durch andere Alkalimetall-salze oder Ammoniumverbindungen oder durch Erdalkalimetall-salze, wie Kalzium, Magnesium und Barium oder dreiwertige Metalle, wie Aluminium und Eisen.

Was die Teilhengrößenverteilung betrifft, so weisen diese Salze eine Teilhengröße von etwa 0,044 bis etwa 0,84 mm (20-325 mesh Tyler), vorzugsweise von etwa 0,074 bis etwa 0,297 mm (48 bis 200 mesh) und einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 100-200 μ m, vorzugsweise von 140 bis 170 μ m auf.

Das zu versprühende Polyacrylsäure-salz ist vorzugsweise die gleiche Verbindung wie das zu granulierende Polyacrylsäure-salz, wobei ersteres in einer Menge von 0,3 bis 1 g, vorzugsweise von 0,35 bis 0,8 g/kg des letzteren verwendet wird. Im Falle der Verwendung von Natriumpolyacrylat liegt dessen Menge vorzugsweise bei 0,35 bis 0,5/kg des letzteren. Die Viskosität der wässrigen Lösung des Polyacrylsäure-salzes beträgt 50 - 700 mPa.s (bzw. cP), vorzugsweise 150 - 350 mPa.s (bzw. cP).

Die Wirbelschichtbett- bzw. "fluidized bed"-Granulationsvorrichtung unterliegt keiner speziellen Einschränkung und es kann eine Vorrichtung jeglichen Typs verwendet werden, wie vom Wirbelschichtbett- bzw. "fluidized bed"-Typ, vom modifizierten Wirbelschichtbett- bzw. "fluidized bed"-Typ oder vom "jet bed"-Typ bzw. Strahlbett-Typ.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Granulationsverfahrens wird ein Pulver eines Polyacrylsäure-salzes in der Wirbelschichtbett-Granulationsvorrichtung aufgewirbelt bzw. fluidisiert, eine wäßrige Lösung eines Polyacrylsäure-salzes wird darauf aufgesprüht unter Bildung von Granulaten und anschließend werden die Granulate getrocknet.

Die Granulationstemperatur beträgt 40-80°C, vorzugsweise 45-70°C.

Die wäßrige Polyacrylsäure-salz-Lösung wird während 5-90 Sekunden, vorzugsweise während 10-80 Sekunden in Intervallen von über 3 Sekunden, vorzugsweise über 5 Sekunden, aufgesprüht.

Die so erhaltenen Granulate werden gesiebt zur Erzielung des Produkts von 0,177 bis etwa 1,00 mm (16-80 mesh) in einer Ausbeute von ~95% oder des Produkts von etwa 0,297 bis etwa 1,00 mm (16-48 mesh) in einer Ausbeute von etwa 80%.

Wurde ein Bindemittel verwendet, das sich von dem Polyacrylsäuresalz unterschied, so erreichte die Ausbeute an Produkt von etwa 0,177 bis etwa 1,00 mm (16-80 mesh) nicht 95%, obwohl die Granulationsbedingungen variiert wurden.

Die folgenden Versuche zeigen, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren leicht lösliche Granulate von etwa 0,177 mm bis etwa 1,00 mm (16-80 mesh) in einer großen Ausbeute erzielt werden können.

Versuche:

Bestimmung der Teilchengrößenverteilung (Ausbeute) der Granulate:

030031/0675

1) Herstellung der Proben:

15,5 kg Natriumpolyacrylat (im folgenden als PANA bezeichnet) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 8 000 000, einer Teilchengrößenverteilung von etwa 0,105 bis etwa 0,297 mm (48-150 mesh) und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 158 μ m wurden granuliert unter Verwendung von 7,5 l einer wässrigen Bindemittellösung, wie in der Tabelle 1 gezeigt, in gleicher Weise wie im nachfolgenden Beispiel 1, zur Erzielung einer Probe.

Tabelle 1

Probe	Bindemittel	Konzentration (Gew/Vol.%)	Viskosität mPa.s bzw. cP	Bemerkungen
A	PANA mit einem durchschnittl. Molekulargew. v. 8 000 000	0,075	298	erfindungsgemäße Probe
B	Polyvinylpyrrolidon	20,0	215	Vergleich
C	Methylcellulose	6,0	304	"
D	keines (nur Wasser)	-	-	"

Die aggregierten Granulate, die nach dem Verfahren des Beispiels 4 der japanischen Offenlegungsschrift 133,251 hergestellt worden waren, wurden als Vergleichsprobe E verwendet. Die genaue Herstellungsmethode ist im folgenden aufgeführt: 1 kg PANA wurde allmählich zu 11 l 30%-igem wässrigem Äthanol unter Rühren gefügt. Nach Rühren während etwa 1 Stunde wurde das Gemisch filtriert, getrocknet und unter Erzielung der Probe E vermahlen.

2) Untersuchungsmethode:

Jede Probe wurde durch Siebe von 1,00, 0,297 und 0,177 mm (16, 48 bzw. 80 mesh Tyler) gesiebt. Die auf dem Sieb nach dem Sieben verbleibende Probe wurde gewogen und die Ausbeute des Produkts wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Ausbeute} = \frac{(\text{Menge der auf dem Sieb verbleibenden Granulate})}{(\text{Menge an beschicktem PANA}) + (\text{Menge an verwend. Bindemittel})}$$

030031/0675

3) Versuchsergebnisse:

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt:

Tabelle 2

Probe	Teilchengrößenverteilung			
	> etwa 1,00 mm (bzw. 16 mesh)	0,297 - 1,00 mm (16-48 mesh)	0,177-0,297 mm (48-80 mesh)	< 0,177 mm (80 mesh)
A	1,7 %	80,1 %	14,6 %	3,6 %
B	7,6 %	63,2 %	9,0 %	20,2 %
C	3,2 %	60,5 %	8,3 %	28,0 %
D	4,7 %	59,1 %	7,9 %	28,3 %
E	6,3 %	54,7 %	10,2 %	28,8 %

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Ausbeute der Probe A gemäß der Erfindung mit einer sehr gut löslichen Teilchengröße von etwa 0,177 bis etwa 1,00 mm (16-80 mesh) 94,7% beträgt und die der besonders gut löslichen Teilchengröße von etwa 0,297 bis etwa 1,00 mm (16-48 mesh) 80,1%, wohingegen die Ausbeuten der Vergleichsprobe E, hergestellt nach dem Verfahren der japanischen Offenlegungsschrift 133,251/1975 nur bei 64,9% bzw. 54,7% lagen. So war die Ausbeute des Produkts mit einer besonders gut löslichen Teilchengröße von etwa 0,297 bis etwa 1,00 mm (16-48 mesh) erfindungsgemäß um über 40% größer.

Die Ausbeuten der Vergleichsversuche B und C, hergestellt unter Verwendung Polyvinylpyrrolidon bzw. Methylcellulose als Bindemittel betrugen lediglich 63,2% bzw. 60,5% für eine Größe von etwa 0,297 bis etwa 1,00 mm (16-48 mesh), wobei diese Ausbeuten wenig von der der Vergleichsprobe D abwichen, die lediglich durch Sprühen von Wasser erzielt wurde (59,1%). Darüberhinaus war die Ausbeute der Probe A, hergestellt unter Verwendung von PANA als Bindemittel, gemäß der Erfindung, 80,1%, also um über 30% größer als die Ausbeuten der Vergleichsproben. Dies zeigt die Überlegenheit von PANA als Bindemittel.

Darüberhinaus weist die erfindungsgemäße Probe eine Fraktion mit

030031/0675

einer Teilchengröße von etwa 0,177 mm (80 mesh) mit einer geringen Löslichkeit in einer Menge von 3,6% auf, wohingegen die Vergleichsproben B - E diese Fraktion in einer Menge von 20,2-28,8% enthielten. Es ist somit ersichtlich, daß das erfindungsgemäße Verfahren überlegen ist für die Granulation von leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-salzen.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung des erfindungsgemäßen Granulationsverfahrens.

Beispiel 1

15,5 kg PANA mit einer Teilchengrößenverteilung von etwa 0,105 bis etwa 0,297 mm (48-150 mesh) mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 158 μ m und einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 8 000 000 wurden in eine Wirbelschichtbett- bzw. "fluidized bed"-Granulations-Trocknungs-Vorrichtung (WSG-15R, Handelsprodukt der Okawara Seisaku-sho) eingebracht. 7,5 l einer 0,075 Gew/Vol.-%igen wässrigen Lösung (298 mPa.s bzw. cP) PANA mit dem gleichen Molekulargewicht, wie vorstehend hergestellt, wurden auf das bei 50°C fluidisierte bzw. verwirbelte PANA mit einer Beschickungsgeschwindigkeit von 120 ml/Min. unter einem Sprühdruk von etwa 4,9 bar (5 kg/cm²) unter Bildung von Granulaten gesprüht. Bei der Granulation erfolgte das Versprühen während 20 Sekunden und anschließend wurde das Ganze 5 Sekunden geschüttelt. Diese Prozeduren wurden in der einleitenden Stufe (5 Minuten) wiederholt. Anschließend wurde wiederholt 1 Minute gesprüht mit anschließendem 5-sekündigem Schütteln. Nach beendeter Granulation wurden die Granulate 6 Stunden bei 140°C getrocknet und anschließend durch Sieben mittels eines Kreissiebes (gyrosifter) klassifiziert zur Gewinnung von Granulaten von etwa 0,297 bis etwa 1,00 mm (16-48 mesh). Die Ausbeute betrug 80,1%. Die Auflösungszeit betrug 75 Minuten, was gleich war der Auflösungszeit von aggregierten Granulaten, hergestellt nach dem Verfahren der japanischen Offenlegungsschrift 133,251/1975.

Die Auflösungszeit des Ausgangspulvers für die Granulate betrug

030031/0675

320 Minuten.

Beispiel 2

16,3 kg PANA-Pulver mit einer Teilchengrößenverteilung von etwa 0,074 bis etwa 0,297 mm (48-200 mesh) mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 146 μm und einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 5 900 000 wurden in die gleiche Vorrichtung wie in Beispiel 1 eingebracht. 8,1 l einer 0,11 Gew./Vol.-%igen wäßrigen Lösung (311 mPa.s bzw. cP) PANA mit dem gleichen Molekulargewicht wie vorstehend wurden auf das bei 55°C aufgewirbelte bzw. fluidisierte PANA mit einer Beschickungsgeschwindigkeit von 100 ml/Min. unter einem Sprühdruk von 4,4 bar (4,5 kg/cm²) unter Bildung von Granulaten gesprüht. Das Sprüh-, Trocknungs- und Siebverfahren war gleich wie in Beispiel 1. Man erhielt so Granulate von etwa 0,297 bis etwa 1,00 mm (16-48 mesh). Die Ausbeute betrug 82,7%. Die Auflösungszeit betrug 70 Minuten.

Beispiel 3

15,1 kg eines wasserlöslichen Pulvers von Polyacrylsäure-salzen (worin 50% der Carboxylgruppen das Natriumsalz und 50% das Aluminiumsalz waren) mit einer Teilchengrößenverteilung von etwa 0,074 bis etwa 0,297 mm (48-200 mesh), einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 145 μm und einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 7 800 000 wurden granuliert durch Sprühen von 7,7 l einer 0,15 Gew./Vol.-%igen wäßrigen Lösung der gleichen Polyacrylsäure-salze (267 mPa.s bzw. cP) darauf mit einer Beschickungsgeschwindigkeit von 90 ml/Min. in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, unter Erzielung von Granulaten von etwa 0,297 bis etwa 1,00 mm (16-48 mesh). Die Ausbeute betrug 80,9%. Die Auflösungszeit betrug 65 Minuten.

Granulate mit einer größeren Löslichkeit konnten erhalten werden durch Unterziehen der leicht in Wasser löslichen Polyacrylsäure-salz-Granulate, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, einer Behandlung mit einem in Wasser nicht löslichen, jedoch durch Wasser permeierbaren bzw. durchdringbaren Überzugsmittel,

030031/0675

d.h. ein semipermeables Überzugsmittel, nach der Überzugsmethode der US-PS 4 150 110.

Beispiel 4

15 kg der in Beispiel 1 erhaltenen Granulate wurden einer Sprüh-Überzugsbehandlung mit einer Überzugslösung unterzogen, die 5 Teile Äthylcellulose, 1 Teil Glycerin/Fettsäureester (ODO, Handelsprodukt der Nisshin Seiyu Kabushiki Kaisha), 47 Teile Methanol und 47 Teile Methylenchlorid enthielt, bis das Gewicht des festen Materials um 900 g zunahm. Man erhielt so Granulate mit einer höheren Löslichkeit. Die Auflösungszeit betrug 1 Minute und 20 Sekunden.

030031/0675

de3001208/pn

L6 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
ACCESSION NUMBER: 1980-55459C [32] WPINDEX
TITLE: Water-soluble polyacrylate salt granulate prepn. - by
fluidised bed granulation of water-soluble polyacrylate
powder with sprayed-on polyacrylate soln..
DERWENT CLASS: A14 A96 A97 B04 C03 D13
INVENTOR(S): IWASAKI, M; SATO, F; TERADA, T
PATENT ASSIGNEE(S): (NIPK) NIPPON KAYAKU KK
COUNTRY COUNT: 8
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
→ DE 3001208	A	19800731	(198032)	*			<--
GB 2040954	A	19800903	(198036)				
JP 55098230	A	19800726	(198036)				
DK 8000196	A	19800818	(198037)				
FR 2446846	A	19800919	(198045)				
GB 2040954	B	19830511	(198319)				
US 4386120	A	19830531	(198324)				
CA 1154199	A	19830920	(198342)				
JP 59051568	B	19841213	(198503)				
IT 1127334	B	19860521	(198740)				

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1979-3677 19790117
INT. PATENT CLASSIF.: A23L001-04; A61K009-30; B01F000-00; B29B001-02;
C08F020-06; C08F120-06; C08J003-12; C08J007-04;
C08L033-02

BASIC ABSTRACT:

DE 3001208 A UPAB: 19930902

Polyacrylic acid salt granulates, which dissolve easily in water, are
prepd. by granulating a water-soluble polyacrylic acid salt powder by a
fluidised bed granulation process in which an aq. polyacrylic acid salt
soln. having viscosity 50-700 (150-350) mPa. sec. is sprayed on the
powder.

The salts can be used as food additives, e.g. thickeners and emulsion
stabilisers, as pptn. accelerators for industrial waste waters, soil
processing agents, cement additives, and as therapeutic agents for peptic
ulcers, esp. oesophagitis ulcera.

Yields of granulate having particle size 0.177-1mm is high, e.g.
94.7%. Dissolution time is reduced, e.g. from 320 min. for powder to 75
min. for granulate.

FILE SEGMENT: CPI

FIELD AVAILABILITY: AB

MANUAL CODES: CPI: A10-E21; A11-A04; A12-S09; B04-C03B; B12-E08;
B12-M11; B12-N08; C04-C03B; C12-E08; C12-M11;
C12-N08; D03-H01J; D03-H01N; D04-B09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.